

**BEST AVAILABLE COPY****5 VITRAGE PLASTIQUE, NOTAMMENT POUR L'AUTOMOBILE****ET PROCÉDÉ POUR SA FABRICATION**

10

15 La présente invention concerne les produits au moins en partie transparents en matière plastique, notamment les produits de haute qualité optique, équivalente à celle d'un vitrage verre. Pour la constitution des vitrages, par exemple pour le bâtiment ou les véhicules de transport, on peut envisager de remplacer les feuilles de verre par des feuilles en matière plastique.

20 Par rapport au verre, les matières plastiques sont plus légères, ce qui constitue un avantage déterminant pour les véhicules urbains à moteur électrique, dans la mesure où une augmentation de leur autonomie est cruciale. Dans de tels véhicules, on pourrait même envisager de réaliser en matière plastique d'un seul bloc des portières entières, voire des côtés complets de la carrosserie, y compris les fenêtres, et d'en peindre éventuellement une partie inférieure. D'une manière générale, la légèreté des surfaces transparentes est intéressante relativement aux véhicules de transport modernes, dans la mesure où le progrès technique va de pair avec l'intégration au vitrage de fonctions toujours plus nombreuses (chauffage de lunette arrière, antenne radio, dégivrage du pare-brise, coloration pour empêcher le

25

30 réchauffement de l'habitacle en cas de fort ensoleillement, incorporation de

composés électrochromes, affichage d'informations sur le pare-brise...), et avec des surfaces vitrées sans cesse accrues. Il en résulte un alourdissement général du véhicule nuisible sur le plan de la consommation énergétique.

5 D'autre part, les matières plastiques sont susceptibles de procurer, par rapport au verre, des conditions de sécurité améliorées, et une protection contre le vol supérieure, du fait de leur résilience supérieure.

Un atout non moins important des matières plastiques par rapport au verre réside dans leur aptitude supérieure à être aisément transformées en formes complexes.

10 Enfin, l'aptitude des feuilles de matière plastique à être plus ou moins déformées de manière réversible, permet d'en envisager des modes d'installation dans les baies de carrosserie considérablement simplifiés, avec encliquetage, par l'intérieur comme par l'extérieur du véhicule.

15 Selon une première approche, on forme par extrusion des bandes planes de matière plastique, on découpe une pièce aux dimensions requises, on la fixe sur un dispositif de thermoformage, on procède au thermoformage par contact avec au moins une surface solide de moule et, éventuellement à l'aide d'air comprimé ou avec aspiration. Les propriétés optiques d'une feuille ainsi extrudée ne sont pas satisfaisantes.

20 D'autre part, la rayabilité des matières plastiques, mentionnée précédemment, est telle que, dans leurs applications optiques ou en éléments transparents, il est nécessaire de revêtir les pièces mises en forme d'un vernis dur. Cette opération s'accompagne, de manière bien connue des spécialistes, de problèmes d'écaillage du vernis, plus sensibles dans le cas des surfaces de formes complexes. De plus, il a  
25 uniquement été envisagé de former le vernis dur à température inférieure à la température de déformation ou ramollissement de la matière plastique, dont la forme est ainsi intégralement préservée pendant cette opération. De telles conditions de formation du vernis sont excessivement contraignantes et ont suscité d'importants efforts pour élaborer des vernis se formant à des températures suffisamment basses  
30 et, parallèlement, des thermoplastiques à températures de ramollissement élevées.

Il subsistait donc le besoin d'un produit en matière plastique, transparent ou destiné à des applications optiques, dans lequel seraient évités la médiocre qualité optique inhérente à la technique de l'extrusion ainsi que le problème d'écaillage du vernis, et dans lequel de nombreux vernis pourraient être mis en oeuvre en association avec de nombreuses matières plastiques dans des conditions de compatibilité satisfaisantes.

Ce produit serait susceptible d'être obtenu par un procédé économique, fiable et simple.

Ces objectifs sont à présent réalisés par l'invention qui a pour objet un produit dont une partie au moins est transparente et présente une haute qualité optique. Plus particulièrement, l'invention réside dans le fait que ce produit comprend une âme en matière plastique solidaire d'une peau comprenant au moins un film en matière plastique qui supporte une couche anti-rayures.

En effet, la caractéristique selon laquelle la couche anti-rayures est supportée sur un film en matière plastique est garante de l'obtention aisée et fiable d'un produit final de haute qualité optique durable, comme cela apparaîtra dans la suite de la description. Elle permet de fabriquer un tel produit final à partir de la couche anti-rayures sur son film support dans un état physique et chimique qui ne sera que peu ou pas modifié par la suite, en les associant à l'âme notamment par injection de la matière plastique la constituant. La mise en oeuvre de certains vernis anti-rayures se formant à températures relativement élevées nécessite, éventuellement, le choix d'un matériau du film support sophistiqué mais pour une faible quantité.

Par « qualité optique élevée ou équivalente à celle d'un vitrage », au sens de l'invention, on entend « qualité optique équivalente à celle d'un vitrage verre, apte à être homologué en tant que vitrage automobile selon les différentes normes en vigueur, notamment la norme R 43 en usage en France ».

Quel que soit le matériau de l'âme, les températures d'injection ne sont pas de nature à affecter les autres constituants du produit. Ce matériau peut être choisi parmi de nombreuses matières plastiques ; il peut s'agir d'un thermoplastique classique à température de ramollissement relativement basse, bon marché. Selon

l'invention, la matière plastique de l'âme est apte à coopérer avec la peau en vue de l'obtention d'une qualité optique élevée, tout en assumant les propriétés mécaniques recherchées, en particulier de résistance à la flexion et aux impacts.

De préférence, la peau a une épaisseur au plus égale à 500  $\mu\text{m}$ , de manière  
5 particulièrement préférée comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et comporte un ou plusieurs films plastiques thermoformables transparents, par exemple en polycarbonate (PC), polypropylène (PP), poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA), poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), polyuréthane (PU), polyvinylbutyral (PVB) ou copolymère cyclooléfinique (COC),  
10 c'est-à-dire notamment copolymère d'éthylène et de norbornène, ou copolymère d'éthylène et de cyclopentadiène. A certains de ces films plastiques thermoformables, peuvent être assignées une ou plusieurs fonctions par incorporation d'agents appropriés. Selon son épaisseur et sa nature, la peau est susceptible de contribuer plus ou moins aux propriétés mécaniques du produit.

15 D'autre part, une couche fonctionnelle peut être déposée sur un film plastique thermoformable de la peau, ce qui est en particulier le cas de la couche anti-rayures. Enfin, une couche fonctionnelle peut être intercalée, de manière autonome, entre deux films plastiques thermoformables.

Avantageusement, la couche anti-rayures a une épaisseur comprise entre 1 et  
20 10  $\mu\text{m}$  ; elle forme généralement la surface extérieure du produit de l'invention. Elle peut être essentiellement minérale et consister notamment en polysiloxanes et/ou en dérivés de silice et/ou d'alumine, ou mixte, telle que constituée de réseaux de chaînes moléculaires minérales et organiques entremêlées et reliées les unes aux autres au moyen de liaisons silicium-carbone. Une telle couche mixte présente  
25 d'excellentes propriétés de transparence, d'adhérence et de résistance aux rayures. Il semble que le réseau minéral confère au revêtement sa durée et sa résistance aux rayures, le réseau organique son élasticité et sa résilience. De tels vernis sont bien connus et ont été décrits dans les demandes publiées EP-A1-0 524 417 et EP-A1-0 718 348 dont l'enseignement est ici incorporé à titre de référence ; certains sont  
30 notamment désignés par la marque enregistrée « Ormocer » qui est l'abréviation de

« Organically Modified Ceramic ». Il est remarquable que la température de cuisson des Ormocers soit aisément adaptable par variation des proportions relatives entre fraction polymère organique et fraction minérale. En ce qui concerne la matière plastique du film support, il peut être utile, voire nécessaire, d'adapter sa composition pour la rendre compatible avec le mode et la température de dépôt de la couche anti-rayures.

D'autres fonctionnalités peuvent être intégrées dans la peau.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche extérieure de la peau, en contact avec l'environnement, contient un agent hydrophobe/oléophobe qui confère donc cette propriété à la surface extérieure du produit. En tant qu'agent hydrophobe/oléophobe, on connaît bien les polysilanes fluorés, notamment obtenus à partir de précurseurs comportant à une extrémité une fonction hydrolysable de type alkoxy, ou halogéno servant à l'accrochage chimique au substrat et une chaîne carbonée perfluorée à l'autre extrémité, destinée à constituer la surface extérieure du produit.

L'agent hydrophobe/oléophobe est, par ordre de préférence décroissant, incorporé dans la couche anti-rayures, qui a une structure chimique proche de la sienne, ou avec laquelle il est tout au moins chimiquement compatible, ou greffé sous forme d'une couche mince d'épaisseur comprise entre 2 et 50 nm, de préférence sur la couche anti-rayures ou bien encore auto-supporté sur un film plastique, tel qu'un poly (fluorure de vinyle) (PVF) ou poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), à appliquer de manière avantageuse directement sur la couche anti-rayures.

Selon une variante, au moins une couche de décor et/ou de masquage, couvrant tout ou partie de la surface du produit, est positionnée dans la peau, de préférence directement sous le film support de la couche anti-rayures.

Cette couche peut, par exemple, remplacer le décor sérigraphié déposé fréquemment à la périphérie de la face intérieure de vitrages, notamment pour véhicules automobiles, dans le but de masquer, pour un observateur situé à l'extérieur du véhicule, les éléments de carrosserie formant le cadre de la baie et le cordon de colle qui est ainsi protégé de la dégradation par rayonnement ultraviolet.

Elle peut comporter des éléments de décor coloré opaque ou transparent, permettant de réaliser des éléments de couleur assortis à la carrosserie ou à l'équipement intérieur, des logos, etc.

La peau peut être munie d'une couche d'adhésion, en particulier sur sa face  
5 intérieure pour assurer la fixation avec l'âme, mais aussi entre deux films ou couches de la peau. Des adhésifs courants sont le polyvinylbutyral ou le polyuréthane.

Parmi les constituants principaux de la peau figurent, en dernier lieu, les couches optiquement sélectives qui sont empilées, par exemple sous la couche de  
10 décor et/ou de masquage. Ces couches se distinguent par une transmission élevée dans le domaine visible (longueurs d'onde de 400 à 800 nm) et une absorption et/ou une réflexion élevée dans le domaine ultraviolet ( $< 400$  nm) et infrarouge ( $> 800$  nm). Ces couches peuvent consister en couches métalliques minces, par exemple à base d'argent, d'épaisseurs comprises entre 2 et 35 nm, séparées entre elles ainsi  
15 que des autres couches ou films adjacents par des couches diélectriques d'oxydes ou de nitrures d'indium, étain, silicium, zinc, titane, tungstène, tantale, niobium, aluminium, zirconium..., d'épaisseurs généralement comprises entre 10 et 150 nm. Ces couches peuvent comporter au moins une couche colorée dans la masse.

L'ensemble de ces couches peut être conducteur d'électricité ; il peut  
20 appartenir à la famille des empilements anti-solaires, utilisés pour limiter l'apport de chaleur par rayonnement solaire dans des espaces fermés ou à celle des empilements bas-émissifs, utilisés au contraire pour limiter la déperdition de chaleur dans des espaces fermés, due principalement à une transmission de rayonnement infrarouge à travers le vitrage. De tels empilements sont décrits dans les brevets FR 2 708 926 et  
25 EP 0 678 484.

L'âme du produit de l'invention est constituée d'un matériau thermoplastique tel que polycarbonate, poly (méthacrylate de méthyle), copolymère éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate d'éthylène), polyuréthane, copolymère cyclooléfinique (par exemple éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène), ou d'une résine  
30 ionomère (copolymère éthylène/acide méthacrylique ou copolymère éthylène/acide

acrylique neutralisé par une polyamine...), ou d'un matériau thermodurcissable ou thermoréticulable (polyuréthane, polyester insaturé, copolymère éthylène/acétate de vinyle), ou encore d'une association de plusieurs épaisseurs d'une même ou de plusieurs de ces matières plastiques, à condition que l'âme soit compatible chimiquement avec la peau du produit selon l'invention et confère à l'ensemble les propriétés mécaniques requises.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du produit décrit précédemment.

Dans une première phase de ce procédé, on assemble les constituants de la peau sous la forme d'une nappe ou développée, éventuellement plane.

La couche anti-rayures, lorsqu'elle est en polysiloxanes, est avantageusement formée sur son film support à froid et/ou selon un dépôt assisté par plasma tel que CVD (Chemical Vapor Deposition) plasma. Dans la mesure où des polysiloxanes formés de cette manière ne sont plus réactifs, ayant déjà complètement réagi, il convient de choisir la composition de la couche anti-rayures de telle sorte qu'elle soit bombable, pour éviter des problèmes d'écaillage ultérieurs.

Quand la couche anti-rayures est constituée d'Ormocers, ceux-ci sont appliqués sur le film support à plat sous forme de précurseurs liquides, selon des techniques classiques de flow coating, trempé notamment dans un bain de faible volume dans un souci d'économie, pulvérisation de liquide ou rideau. Le précurseur est constitué par exemple de dispersions colloïdales dans des solvants de plusieurs composés hybrides, c'est-à-dire à la fois organiques et minéraux, ou de polymères de faibles poids moléculaires fonctionnalisés par des groupements SiOR en mélange avec du tétraéthoxysilane. Le durcissement de la couche anti-rayures a alors lieu selon un procédé sol-gel, dans lequel le précurseur est d'abord séché, en passant par l'état intermédiaire d'un gel, par rayonnement ou chauffage modérés notamment, dans ce dernier cas, à moins de 50°C. Le film support est alors toujours maintenu sensiblement à plat ; le durcissement de l'Ormocer est achevé au cours de la seconde phase du procédé, décrite ci-dessous, consistant en un thermoformage de ladite peau, par rayonnement ultraviolet et/ou chauffage à des températures de 100 à

300°C et, plus précisément de 140-240°C.

Dans l'un ou l'autre cas, les couches et, en particulier, la couche anti-rayures sur le produit fini, assemblé, bombé, répondent aux caractéristiques requises pour son utilisation et notamment aux caractéristiques optiques réglementaires quand il s'agit de l'employer en tant que vitrage ou en tant qu'élément comportant un vitrage pour véhicule de transport notamment automobile.

Les formes souvent complexes des vitrages automobiles impliquent que la couche anti-rayures en particulier soit bombable sans s'écailler et sans se fissurer. Ainsi, avantageusement, la couche anti-rayures n'est complètement durcie qu'après la mise en forme de son support et, de préférence, elle ne commence à durcir et à réticuler que simultanément à la mise en forme de son support de façon à présenter in fine un aspect de surface sans craquelures ou écaillages.

Les techniques de dépôt et de formation qui viennent d'être décrites peuvent également être employées pour l'incorporation de la fonction hydrophobe/oléophobe, que l'agent correspondant soit partie intégrante de la couche anti-rayures, ou supporté sur un film plastique ; lorsqu'il est greffé en couche mince, il est également formé de préférence à partir d'un dépôt sous forme liquide par pulvérisation s'il est constitué de silanes, ou par évaporation selon des techniques telles que CVD plasma, éventuellement sous vide.

La ou les couches de décor et de masquage sont apportées sur des films supports, notamment en matière plastique, selon des techniques utilisées en impression : sérigraphie, flexographie, jet d'encre, impression laser, etc.

La couche d'adhésion est commodément apportée sous forme d'un film intègre thermoplastique.

La formation d'empilements optiquement sélectifs fait appel à des dépôts successifs par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ou similaire. A cet égard, il est à nouveau fait référence aux brevets FR 2 708 926 et EP 0 678 484.

La première phase du procédé de l'invention de formation de la peau sensiblement à plat peut être conclue par une opération visant à en rendre les



constituants plus ou moins solidaires les uns des autres, notamment par calandrage à froid ou à température peu supérieure à la température ambiante.

Comme brièvement évoqué ci-dessus, la seconde phase du procédé consiste à thermoformer la peau à une température préférée de 100-300°C, selon une forme  
5 éventuellement non développable, identique à celle du produit final.

Pour ce faire, il est avantageux, en particulier pour achever la polymérisation et/ou réticulation de la couche anti-rayures, de la laisser en contact avec l'atmosphère ambiante, c'est-à-dire sans contact avec des éléments solides ; seule l'autre face de la peau est alors en contact avec un support dont elle est destinée à  
10 prendre la forme. Des moyens auxiliaires, par exemple de soufflage ou aspiration, peuvent être mis en oeuvre pour conformer au moins une partie de la peau à ce support. Outre l'achèvement de la réticulation de certains constituants, le traitement thermique effectué dans cette seconde phase a pour effet de relaxer les contraintes dans la peau.

La troisième phase du procédé de l'invention consiste à assembler la peau à une âme en matière plastique par pressage à chaud dans une forme ou par injection thermoplastique ou injection réactive (RIM) du matériau de l'âme, la peau ayant été positionnée en fond de moule, au début de cette troisième phase, de telle sorte que sa couche anti-rayures et/ou sa couche hydrophobe/oléophobe complètement  
20 polymérisée et/ou réticulée, c'est-à-dire pratiquement plus réactive, soit en contact direct avec la paroi de moule.

Un autre objet de l'invention est l'application du produit décrit ci-dessus en tant qu'élément de carrosserie dont une partie transparente forme vitrage, notamment pour l'automobile.

25 L'invention est maintenant illustrée par l'exemple suivant.

#### EXEMPLE

Sur un film de 80 µm d'épaisseur de polycarbonate standard préparé à partir de Bisphénol A, commercialisé par la Société BAYER AG sous la marque enregistrée « Makrolon » et dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est égale à  
30 145°C, on dépose par flow coating le revêtement anti-rayures décrit dans l'exemple

de la demande de brevet EP-A1-0 718 348 en un film liquide de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Après séchage, cette épaisseur est réduite à 5  $\mu\text{m}$ .

Le film support revêtu est alors placé au fond d'un moule, la couche anti-rayures étant positionnée au-dessus ; l'ensemble est soumis à un traitement  
5 thermique de 155°C pendant 30 min. Une peau au sens de la présente invention est alors constituée sous sa forme quasiment définitive.

Celle-ci est placée au fond d'un moule d'injection, de sorte que la couche anti-rayures soit en contact avec la paroi de moule. On procède alors, de la manière décrite ci-dessus, à l'injection thermoplastique d'une couche de 5 mm d'épaisseur,  
10 d'une part, et 10 mm d'épaisseur, d'autre part, sur deux échantillons différents, du même polycarbonate standard que celui constituant le film support de la couche anti-rayures.

Le stratifié obtenu présente une transparence, une qualité optique amplement suffisantes pour une application en tant que vitrage.

15 Le procédé de l'invention présente les avantages inhérents à la technique d'injection. Il est ainsi possible de conformer la pièce injectée avec un bourrelet périphérique pour en augmenter la rigidité, ou avec un relief et/ou des prolongements tels que nervures, profilés, pattes ou oreilles, et/ou de disposer au sein de la matière plastique un ou plusieurs inserts, notamment métalliques. Cette  
20 disposition est particulièrement utile pour la préhension ou la fixation du produit de l'invention, ainsi que pour le montage définitif auquel il est destiné, comme dans une baie de carrosserie de véhicule automobile. Dans ce dernier cas, la formation de profilés périphériques adaptés permet d'envisager un montage du produit par l'intérieur du véhicule, c'est-à-dire par l'habitacle. Le cordon de colle est alors  
25 disposé sous le bord de la baie de carrosserie et n'est pas exposé aux rayons solaires. La protection du cordon de colle par un vernis formé à la périphérie de la face intérieure de la feuille devient naturellement superflue.

Les appendices formés à la périphérie du produit au cours de son injection peuvent être conservés, ou sciés en totalité ou en partie selon leur usage. Un  
30 ponçage peut être prévu après un tel sciage.

Un profilé périphérique de géométrie symétrique par rapport au plan du produit peut être opportun, par exemple dans le cas de surfaces transparentes latérales de véhicules de transport, l'une ou l'autre partie du profilé pouvant être sciée ultérieurement, selon qu'il s'agit de l'élément transparent droit ou gauche.

5 Par ailleurs, d'éventuels inserts peuvent être liés à l'incorporation dans le produit de fonctions particulières, telles qu'un feu stop dans une lunette arrière.

Enfin, le procédé de l'invention est économique, aisé et fiable et permet l'utilisation de nombreuses combinaisons de constituants, sans que le problème de leur compatibilité, notamment sur le plan de leurs températures de mise en oeuvre,  
10 ne se pose.

REVENDICATIONS

1. Produit dont une partie au moins présente une transparence et une qualité optique équivalente à celle d'un vitrage, caractérisé en ce qu'il comprend une âme en matière plastique recouverte d'une peau comprenant au moins un film en matière  
5 plastique supportant une couche anti-rayures.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la peau est au plus égale à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , et en ce que la peau est constituée d'un ou plusieurs films en matériau plastique thermoformable transparent, notamment en polycarbonate, polypropylène, poly  
10 (méthacrylate de méthyle), copolymère éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate d'éthylène), polyuréthane, polyvinylbutyral, copolymère cyclooléfinique entre lesquels est interposée, ou sur lesquels est déposée au moins une couche fonctionnelle, l'un au moins de ces films pouvant par ailleurs constituer lui-même une telle couche fonctionnelle.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche anti-rayures est comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , et en ce que cette couche anti-rayures est essentiellement minérale, notamment constituée de polysiloxanes et/ou à base de silice et/ou d'alumine, ou est essentiellement constituée de réseaux de chaînes moléculaires minérales et organiques entremêlées et reliées les unes aux  
15 autres au moyen de liaisons silicium-carbone.

4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que la surface extérieure de la peau est hydrophobe/oléophobe et en ce que la couche extérieure constitutive de la peau contient un agent hydrophobe/oléophobe notamment du type polysilane fluoré, ladite couche extérieure consistant en ladite couche anti-rayures dans  
20 laquelle ledit agent hydrophobe/oléophobe est incorporé, ou en une couche mince, d'épaisseur comprise entre 2 et 50 nm, essentiellement constituée dudit agent hydrophobe/oléophobe, telle qu'obtenue par greffage, ou encore en une couche dudit agent hydrophobe/oléophobe supportée sur un film du type poly (fluorure de vinyle) ou poly (fluorure de vinylidène).

5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite

30

peau comprend au moins une couche de décor et/ou de masquage couvrant tout ou partie de la surface du produit, positionnée de préférence directement sous le film supportant la couche anti-rayures.

6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite  
5 peau comprend au moins une couche d'adhésion constituant notamment la surface intérieure de la peau destinée à entrer directement en contact avec l'âme du produit.

7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite  
peau comprend une ou plusieurs couches optiquement sélectives, par exemple des  
couches métalliques minces, notamment à base d'argent, d'épaisseurs comprises  
10 entre 2 et 35 nm, séparées entre elles ainsi que des autres couches ou films adjacents par des couches diélectriques.

8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite  
âme est constituée d'un matériau thermoplastique tel que polycarbonate, poly  
(méthacrylate de méthyle), copolymère éthylène/acétate de vinyle, poly (téréphtalate  
15 d'éthylène), polyuréthane, copolymère cyclooléfinique ou d'une résine ionomère,  
ou d'un matériau thermodurcissable ou thermoréticulable du type polyuréthane,  
polyester insaturé, copolymère éthylène/acétate de vinyle, ou encore d'une  
association de plusieurs épaisseurs d'une même ou de plusieurs de ces matières  
plastiques, étant entendu que l'âme ainsi constituée est compatible chimiquement  
20 avec ladite peau et est susceptible de conférer à l'ensemble les propriétés  
mécaniques requises.

9. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il  
est bombé et en ce qu'il constitue un vitrage pour véhicule automobile ayant  
notamment les caractéristiques optiques réglementaires.

25 10. Produit selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  
la couche anti-rayures in fine présente un aspect de surface sans craquelures.

11. Procédé de fabrication d'un produit selon l'une des revendications 1 à 10  
consistant :

♦ dans une première partie, à assembler les éléments constitutifs d'une peau  
30 par pose sensiblement à plat, ou par apport à partir d'un organe de forme

développable, notamment par sérigraphie, flexographie, impression jet d'encre, impression laser, trempé, pulvérisation, éventuellement associés à des techniques de dépôt sous vide de type pulvérisation cathodique ou évaporation, et à soumettre le cas échéant les éléments constitutifs de la peau à une opération visant à les rendre  
5 plus ou moins solidaires les uns des autres puis,

- ♦ dans une seconde partie à soumettre la peau à un traitement thermique, de préférence à une température comprise entre 100 et 300°C, la peau étant supportée en totalité ou en partie par une surface de moule, un moyen auxiliaire pour conformer au moins une partie de la peau à ladite surface de moule, notamment par  
10 soufflage ou aspiration, étant éventuellement prévu, de manière à relaxer les contraintes dans la peau, et à en réticuler certains éléments constitutifs et

- ♦ dans une troisième partie à assembler la peau à une âme en matière plastique par pressage à chaud dans une forme, ou par injection thermoplastique ou injection réactive du matériau de l'âme, la peau ayant été positionnée en fond de  
15 moule, de telle sorte que sa couche anti-rayures et/ou sa couche hydrophobe/oléophobe constitutive soit en contact direct avec le moule.

12. Procédé de fabrication d'un produit selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant les étapes :

- ♦ de dépôt de éléments constitutifs d'une couche anti-rayures sur un film en  
20 plastique sensiblement plat,

- ♦ de conformation de ce film portant les éléments de couche anti-rayures selon une forme égale ou au moins proche de la forme définitive du produit final, au moins dans certaines parties, tout en réticulant au moins en partie cette couche anti-rayures.

25 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la réticulation et la conformation simultanée font appel à un traitement thermique à température comprise entre 100 et 300°C et, plus précisément, entre 140 et 240°C.

14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que la conformation est obtenue en supportant le film revêtu de la couche anti-rayures ou  
30 les éléments destinés à la constituer, au moins sur une partie de sa surface par un

moule.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le moule portant le film est un cadre ouvert en son centre.

16. Procédé selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que le  
5 film revêtu de la couche anti-rayures ou des éléments la constituant est associé avant conformation à un ou plusieurs autres films exerçant eux-mêmes des fonctions ou portant des moyens tels couches, décors sérigraphiés, réalisant ces fonctions autres que l'anti-rayures.

17. Application d'un produit selon l'une des revendications 1 à 10 en tant  
10 qu'élément de carrosserie dont une partie transparente forme vitrage, notamment pour l'automobile.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. :ional Application No

PCT/FR 98/01513

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B32B27/08 B29C45/14 B29C41/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B32B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NL 8 501 897 A (GEN ELECTRIC) 2 February 1987 see the whole document ---	1-3, 8, 11, 17
X	GB 2 092 511 A (TATEBAYASHI AKINORI) 18 August 1982 see the whole document ---	1-3, 6, 8, 11, 17
X	EP 0 353 677 A (LINTEC CORP) 7 February 1990 see the whole document ---	1-3, 6-8, 17
X	US 4 946 531 A (CROUCH EARL T ET AL) 7 August 1990 see column 8, line 6 - column 14, line 22 --- -/--	1, 8, 17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 1998

Date of mailing of the international search report

02/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ibarrola Torres, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01513

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 634 637 A (OLIVER DELL B ET AL) 6 January 1987 see column 5, line 1 - line 33 see column 6, line 7 - line 9 see column 7, line 20 - line 24 see column 7, line 51-52 ---	1-3,6-8, 17
X	US 4 112 171 A (MOTTER THEODORE J ET AL) 5 September 1978 see page 4, line 17 - line 34 see column 5, line 29 - column 6, line 5 ---	1,3,8,17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9251 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-419600 XP002060340 & JP 04 314771 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 5 November 1992 see abstract -----	4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. :ional Application No

PCT/FR 98/01513

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
NL 8501897 A	02-02-1987	NONE	
GB 2092511 A	18-08-1900	JP 57193323 A JP 1272487 C JP 57193331 A JP 59045502 B DE 3203540 A FR 2499459 A US 4386042 A	27-11-1982 11-07-1985 27-11-1982 07-11-1984 26-08-1982 13-08-1982 31-05-1983
EP 0353677 A	07-02-1990	JP 2043045 A JP 2065999 C JP 7091515 B JP 2058584 A JP 2066000 C JP 7091517 B AU 620427 B AU 3927589 A DE 68922037 D DE 68922037 T	13-02-1990 24-06-1996 04-10-1995 27-02-1990 24-06-1996 04-10-1995 20-02-1992 08-02-1990 11-05-1995 28-09-1995
US 4946531 A	07-08-1990	DE 68924331 D DE 68924331 T EP 0371413 A JP 1877912 C JP 2212126 A JP 6002374 B	26-10-1995 04-04-1996 06-06-1990 07-10-1994 23-08-1990 12-01-1994
US 4634637 A	06-01-1987	NONE	
US 4112171 A	05-09-1900	AR 208814 A AU 503315 B AU 1695776 A BE 845452 A BR 7605605 A CA 1059846 A DE 2638540 A FI 762397 A,B, FR 2322106 A GB 1555144 A JP 52037917 A JP 60016344 B LU 75664 A NL 7609486 A SE 420593 B SE 7609515 A ZA 7604846 A	28-02-1977 30-08-1979 23-02-1978 16-12-1976 09-08-1977 07-08-1979 10-03-1977 01-03-1977 25-03-1977 07-11-1979 24-03-1977 25-04-1985 31-03-1977 02-03-1977 19-10-1981 01-03-1977 27-04-1977

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**